

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-265158

(43)Date of publication of application : 21.09.1992

(51)Int.Cl.

B01J 27/19

B01J 35/10

B01J 37/02

C07B 61/00

C07C 5/02

C10G 45/08

(21)Application number : 03-207322

(71)Applicant : AKZO NV

(22)Date of filing : 25.07.1991

(72)Inventor : HEINERMAN JACOBUS J L
VAN HENGSTUM ANTONIUS J
DE MIND MENNO

(30)Priority

Priority number : 90 9001762 Priority date : 03.08.1990 Priority country : NL

(54) HYDROGENATION CATALYST, PROCESS FOR ITS PRODUCTION AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide improved catalysts which can be used for hydrogenation of hydrocarbons.

CONSTITUTION: A catalyst containing a porous carrier of an inorganic oxide, a phosphorus component, a cobalt component and a Group VIB metal, which is characterized by the fact that the phosphorus component content is 2 to 28 mmol calculated as P₂O₅, the cobalt component content is 60 to 133 mmol calculated as CoO and the Group VIB metal content is 132 to 208 mmol calculated as a trioxide, and that the specific surface area of the said catalyst is more than 100 m²/g and the volume of the pores is in a range of 0.25 to 1.3 ml/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-265158

(43) 公開日 平成4年(1992)9月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/19	Z	6750-4G		
35/10	G	8516-4G		
37/02	D	8516-4G		
C 0 7 B 61/00	3 0 0	8217-4H		
C 0 7 C 5/02		7375-4H		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-207322

(22) 出願日 平成3年(1991)7月25日

(31) 優先権主張番号 9 0 0 1 7 6 2

(32) 優先日 1990年8月3日

(33) 優先権主張国 オランダ (NL)

(71) 出願人 390009612
 アクゾ ナムローゼ フェンノートシャツ
 プ
 AKZO NAAMLOZE VENNO
 OTSCHAP
 オランダ国, 6824 ベーエム アンヘム,
 フェルベルウエヒ 76

(72) 発明者 ヤコプス ヨハネス レオナルダス ハイ
 ネルマン
 オランダ国, 1077 ビージー アムステル
 ダム, ミネルバラーン 70 - サード

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系化触媒、その調製法及びその使用法

(57) 【要約】

【目的】 炭化水素の水素処理に使用し得る、改善され
 た触媒の提供。

【構成】 無機酸化物の多孔性担体、リン成分、コバル
 ト成分及び VIB族金属成分を含有する触媒において、該
 触媒100gに基づき計算すると、リン成分の含有量が、P
₂O₅として計算して2~28mmol、コバルト成分の含有
 量が、CoOとして計算して60~133 mmol、VIB族金属
 成分の含有量が、三酸化物として計算して132~208 mmol
 lであり、かつ、該触媒の比表面積が 100m²/g 以上
 であり、かつ、孔容積が0.25~1.3 ml/g の範囲内であ
 ることを特徴とする触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性無機酸化物担体、リン成分、コバルト成分、及び VIB族金属成分を含有する触媒において、該触媒100gに基づき計算すると、リン成分の含有量が、 P_2O_5 として計算して2~28mmol、コバルト成分の含有量が、 CoO として計算して60~133 mmol、VIB族金属成分の含有量が、三酸化物として計算して 132~208 mmolであり、かつ、該触媒の比表面積が少なくとも $100m^2/g$ であり、かつ、孔容積が0.25~1.3 ml/gの範囲内であることを特徴とする触媒。

【請求項2】 VIB 族の金属がモリブデンである、請求項1記載の触媒。

【請求項3】 VIB 族金属成分の含有率が19.0~25.0重量%であり、コバルト成分の含有率が 4.5~7.0 重量%であり、かつ、リン成分の含有率が 0.3~3.0 重量%である、請求項2記載の触媒。

【請求項4】 VIB 族金属成分の含有率が19.0~23.0重量%であり、コバルト成分の含有率が 4.5~6.0 重量%であり、かつ、リン成分の含有率が 0.3~3.0 重量%である、請求項3記載の触媒。

【請求項5】 モード孔直径が、5~15nmの範囲内の値を有する、請求項1~4のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項6】 孔容積の50%以上が、7~9nmの範囲内の直径を有する孔のものである、請求項5記載の触媒。

【請求項7】 担体が転移アルミナを含有する、請求項1~6のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項8】 転移アルミナの化学的前駆体を成形し、該成形品を一以上のか焼工程に付して転移アルミナを生成させ、該成形工程の前、間及び／または後にリン成分及び金属成分の前駆体を担体物質上にディポジットし、但しコバルト成分前駆体は転移アルミナの生成後にディポジットする、請求項7記載の触媒の調製方法。

【請求項9】 リン成分前駆体及び／または金属成分前駆体をディポジットするために、これら前駆体の一以上を含有する一以上の水溶液を使用し、その一以上の水溶液がまた、硝酸、モノカルボン酸及びポリカルボン酸の群から選択される化合物を含有する、請求項8記載の方法。

【請求項10】 請求項1~7のいずれか一つに記載の触媒または請求項8もしくは9記載の方法により調製される触媒を、炭化水素含有原料の接触水素化脱硫に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素化処理、特に、炭化水素含有原料の水素化脱硫に適する触媒に関する。本発明はさらに、該触媒の調製及び使用のための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、炭化水素含有原料の触媒の水素

化処理の目的は、不純物を完全にまたは一部除去することである。通常の不純物はイオウ化合物及び窒素化合物である。原料からそれら不純物を少なくとも一部除去することにより、最終製品が燃焼した際に、環境を害するイオウ酸化物及び／または窒素酸化物の放出をより少なくすることが保証される。さらに、イオウ化合物及び窒素化合物は、石油産業において原料をすぐに使用し得る製品に転化するために用いられる触媒の多くに対して毒性である。そのような触媒の例は、クラッキング触媒、水素化クラッキング触媒、及びリフォーミング触媒を包含する。それ故、原料は、例えばクラッキング装置中で処理されるに先立ち、触媒の水素化処理に付されるのが適例である。

【0003】 触媒的水素化処理は、水素化処理触媒の存在下で、高められた温度及び圧力で、原料を水素と接触させることを含む。この工程において、原料中に存在するイオウ化合物及び窒素化合物は、容易に除去し得る硫化水素及びアンモニアへと転化される。

【0004】 一般に、水素化処理触媒は、VIB族金属成分とVIII族金属成分とがディポジットされた担体から成る。最も普通に用いられる VIB族金属は、モリブデン及びタングステンであり、一方、コバルト及びニッケルが慣用のVIII族金属である。

【0005】 一般に、それら触媒は、問題の金属の化合物の水溶液で担体を含浸し、続いて乾燥工程及び焼工程に付すことによって調製される。その含浸溶液は通常、溶液の安定性を高めるためにリン化合物、例えばリン酸を含有する。中でも、米国特許第3840472 号明細書を見よ。その明細書においては、リン酸水溶液に第一に特定のニッケル塩またはコバルト塩を、次に三酸化モリブデンを、最終溶液中で三つの成分の特定の濃度が得られるように溶解することが推奨されている。

【0006】 数年に渡って、水素化脱硫におけるリン含有触媒の作用を改善する異なった多くの方法が提供されて来た。中でも、米国特許第4392985 号明細書並びに欧州特許第0126250 号及び第0112667 号の明細書を見よ。米国特許第4392985 号明細書には、含浸溶液のpHを 1.2未満の値に保つのが有利であるということが記載されている。欧州特許B 0126250 号及びB 0112667 号公報は、その改善を行うために特定の狭い孔サイズ分布を有する触媒の使用に視点を向けており、欧州特許B 0112667 号公報はさらに、VIII族金属の使用を省くことを提案している。

【0007】 英国特許第2055602 号公報には、比較的高い金属（ニッケル及びモリブデンが好ましい）量を有する触媒が記載されている。この触媒は、複数の含浸工程と成形工程の組み合わせを用いて調製される。この方法は非常に特別なものであり、“任意の組成の触媒金属を単に増加させると、ついには活性作用が頭打ちとなり、そして、非常に高い金属量においては活性度の減少が実

質的にもたらされ初め得る”と言う考えにより導かれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】今までに開示された触媒を用いて、大体受容し得る脱硫結果を得ることができるものの、燃料中の法律的に許容されるイオウ含有率に対する常に厳しくなる要求のために、改善された触媒に対する恒久的な需要がある。所定の最終イオウ含有率において、より活性な触媒は、より温和な処理条件で操作すること（エネルギーを節約すること）または必要な再生前の触媒の寿命（サイクル長さ）を増すことを可能とするため、同様にその需要が存在する。さらに、脱硫触媒について、それらの水素化脱窒活性、温和な水素化クラッキング条件下でのそれらのライフサイクル、及び最終製品中での可能な限り低いオレフィン含有率をもたす（色の安定度、酸化安定性、及び光安定性を改善する）能力に関しての、より多くのさらなる要求があるため、その需要が存在する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、これらの要求を満たす触媒を提供することを目的とする。この目的は、一方で比較的多量のコバルト及びVIB族金属量を、及び他方で比較的低いリン量を備える触媒を用いることによって達成されることが見出された。

【0010】本発明に従う触媒は、多孔性無機酸化物担体、リン成分、コバルト成分、及びVIB族金属成分を含有し、該触媒100gに基づき計算すると、リン成分の含有量が、 P_2O_5 として計算して2~28mmol、コバルト成分の含有量が、 CoO として計算して60~133mmol、VIB族金属成分の含有量が、三酸化物として計算して132~208mmolであり、かつ、該触媒の比表面積が少なくとも $100m^2/g$ であり、かつ、孔容積が $0.25\sim1.3ml/g$ の範囲内であることを特徴とする。

【0011】本発明に従う触媒は、多孔性の無機酸化物を担体物質として含有する。適当な物質の例として、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、及びこれらの物質の二以上の組み合わせを挙げることができる。アルミナまたはシリカと組み合わせられたアルミナ、すなわちシリカの量が15重量%まで、より好ましくは10重量%まで、特に好ましくは5重量%までであり得るシリカ-アルミナが好ましい。最も好ましいのは、シリカと組み合わせられたまたは組み合わせられていない、いわゆる転移層アルミナ（ γ -、 δ -、 θ -アルミナ）である。少なくとも90重量%の転移アルミナを含有する担体を用いて、最適な結果を得ることができる。

【0012】該触媒中のリン成分含有量は、 P_2O_5 として計算すると、触媒100gに基づき計算して2~28mmol、好ましくは2~21mmolである。重量百分率では、これらの量は夫々0.3~4.0重量%、及び0.3~3.0重量

%となる。

【0013】コバルト成分は、 CoO として計算すると、触媒100gに基づき計算して、60~133mmol、好ましくは60~93mmolの量にて含まれる。重量百分率では、これらの量は、夫々、4.5~10.0重量%、及び4.5~7.0重量%である。使用に特に適するのは、4.5~6.0重量%のコバルト成分を含有する触媒である。

【0014】好ましいVIB族金属は、モリブデン及びタングステンであり、特に好ましくはモリブデンである。

10 VIB族金属成分の含有量は、三酸化物として計算すると、触媒100gに基づき計算して132~208mmol、好ましくは132~174mmolである。これらの量は、例えば三酸化モリブデンについては、夫々19.0~30.0重量%、及び19.0~25.0重量%の重量百分率に対応する。使用のために傑出して適するのは、19.0~23.0重量%の三酸化モリブデンを含有する触媒である。

【0015】最適な結果のためには、リンのグラム原子数の、コバルト及びVIB族金属のグラム原子数の合計に対する比率は、0.020~0.25、好ましくは0.020~0.20であるのが適切である。

【0016】該触媒は少なくとも $100m^2/g$ の比表面積（B.E.T.法）、及び $0.25\sim1.3ml/g$ の範囲内の孔容積（水銀浸透法、接触角 140° ）を有すべきである。好ましくは、比表面積は $150\sim300m^2/g$ であり、孔容積は $0.30\sim1.0ml/g$ である。また、好ましくは該触媒は一頂(monomodal)孔サイズ分布を有する。

【0017】触媒の他の孔特性は、処理される原料が要求するように選択することができる。多くの触媒について、適当なモード孔直径(mode porediameter)は、5~20nm、好ましくは5~15nmの範囲内である。モード孔直径(MPD)は、次のように定義される：孔容積の50%がMPDよりも大きい直径を有する孔のものであり、他の50%がMPDよりも小さい直径を有する孔のものである。好ましい触媒は、その孔容積の5%未満を、25nmより大きい直径を有する孔中に含む。さらに好ましい触媒は、その孔容積の5%未満を、20nmより大きい直径を有する孔中に含む。特に、原料が $400^\circ C$ 以下の沸点を有する成分から実質的に成る場合、孔容積の少なくとも50%が7~9nmの範囲内の直径を有する孔（水銀浸透法）のものである触媒を使用するのが好ましい。

【0018】該触媒は、球状または押出物の形で、慣用の方法で用いられる。適当な押出物のタイプの例は、文献（中でも米国特許第4028227号明細書を見よ）中に開示されている。使用に非常に適当なのは、円筒状の粒子（中空でもそうでなくても良い）、並びに対称な及び非対称な多葉の(polylobed)粒子（2個、3個、または4個の葉）である。

【0019】本発明に従う触媒の調製は、自体公知の技術を用い、いくつかの方法で行うことができる。

【0020】適当なリン成分前駆体は、リン酸及び種々

のリン酸水素アンモニウムを包含する。

【0021】適当なコバルト成分前駆体は、硝酸コバルト及び炭酸コバルトを包含する。

【0022】適当な VIB 族金属成分前駆体は、ニモリブデン酸アンモニウム及び七モリブデン酸アンモニウムを包含する。同様に使用に適するものは、VIB 族金属の三酸化物、例えば三酸化モリブデンである。

【0023】これらの及び他の、リン、コバルトまたは VIB 族金属含有化合物は、当業者に公知であり、以後、成分前駆体と称する（このことはまた、三酸化モリブデンのような化合物にも適用する）。

【0024】本発明に従う触媒の一つの適当な調製法は、予め成形された状態の（例えば押出物のような）担体から出発し、問題の成分前駆体の水溶液を用いて、適当な量の該前駆体を担体に例えば含浸によってディポジットし、次に、25~200℃の範囲内の温度での任意的な乾燥工程の後、生じた物質を 350~750℃の範囲内の温度で焼して、とにかくリン成分及び金属成分前駆体を所望の酸化物の形とすることによる。

【0025】当業者にとっては、この方法について多くの改変が存在し得ると言うことが明らかであろう。それ故、複数の含浸工程を行い、ディポジットされる一以上の成分前駆体またはその一部を含有する含浸溶液を用いることができる。含浸方法の代わりに、浸漬法、噴霧法等を用いることができる。複数の含浸、浸漬等の場合、それらの間に乾燥及び／または焼を行うことができる。あるいは、一以上の成分前駆体を成形工程を行う前の担体と全体的にまたは部分的に混合することができる。そのような態様において、成分前駆体物質またはその一部分は、まだ成形されていない担体物質例えば粉末に、例えば含浸によってディポジットされ、その後成形工程が行われる。あるいは、担体物質の成形工程の前よりもむしろその間に、一以上の成分前駆体を直接、全体的にまたは部分的に緊密に混合することも可能である。この方法に適する技術は、共造粒(co-pelletisation)及び同時押出である。この方法において用いられる VIB 族金属成分前駆体は、三酸化モリブデンであることが推奨される。

【0026】コバルト成分前駆体と担体物質との間のいかなるまたは実質上いかなる反応をも排除するように注意する場合、最適の結果が得られる。そのような反応は、最終触媒における触媒目的のために有効に利用されるコバルトの量を減じる。特に、アルミナ含有担体を用いた場合、コバルト及びアルミニウムを含有する化合物または錯体が生じる可能性は望ましくない。そのような反応は、コバルト成分前駆体が転移アルミナ前駆体例えばペーマイトと接触し、引き続いて焼かれて転移アルミナを生じる場合に起こり得る。それ故、担体がコバルト成分前駆体を付与される前に転移アルミナを得るため、転移アルミナ前駆体を初めに成形工程例えば押出に

付し、生じた担体を少なくとも一のか焼工程に付すことが推奨される。このか焼工程（これは通常蒸気の存在または不在で、400~1000℃の範囲内の温度で 0.5~16 時間の間行われる）の間に、転移アルミナ前駆体は転移アルミナへと転化される。

【0027】転移アルミナ前駆体（ α -アルミナ-水和物）の調製を包含する、適当なアルミナ担体の調製の例については、米国特許第4154812号明細書が参照される。

【0028】先に示したように、成分前駆体を担体上にディポジットするために、通常、該成分前駆体の一以上の水溶液が用いられる。最終触媒の有効性は、該水溶液がまた硝酸、蟻酸、酢酸、並びにポリカルボン酸例えばニトリロトリ酢酸、クエン酸、及びエチレンジアミン四酢酸の群から選択された化合物を含有する場合、さらに高められ得ると言うことが見出された。あるいは、これらの化合物の塩及び組み合わせを使用することもできる。適当な量は、成分前駆体の性質、及び前駆体の濃度のような要因と結び付けられ、実験的に簡単に決定される。

【0029】先行技術の水素化脱硫触媒のように、本発明に従う触媒は通常、硫化された形で用いられる。この目的のために、インサイツ及びイクスサイツ(ex-situ)（予備）硫化法を用いることができる。そのような方法は、当業者に公知である。

【0030】本触媒は種々の原料を水素化脱硫するのに用いることができる。適当な原料の例は、中間留分(middle distillate)、ケロシン(kero)、ナフサ、減圧軽油、及び重質軽油(heavy gas oil)、より一般的に、15 ppm を越えない金属含有率(Ni+V)を有する炭化水素含有原料であり、その原料は実質的に(50体積%より多くの)、600℃未満、好ましくは 400℃未満の沸点を有する成分から成る。

【0031】慣用の工程の条件、例えば 250~450℃の範囲内の温度、5~250 パールの範囲内の圧力、0.1~10時間⁻¹の空間速度、及び50~2000NL/リットルの範囲内のH₂/オイル比を、ここで用いることができる。

【0032】本触媒は優れた脱硫能力を有するだけでなく、それらはまた、原料のオレフィン含有率を有効に減じる（臭素価の減少）ことができ、それ故、得られる製品の色の安定性、光安定性、酸化安定性に好ましく影響する。

【0033】本発明をさらに、以下の実施例により説明する。

【0034】

【実施例】

【0035】

【実施例1】本発明に従う触媒の調製

まず、含浸溶液を調製した。

【0036】40℃の3リットルの水に、攪拌下、1.18kg

7

の炭酸コバルト及び0.45kgのリン酸水溶液(85%)を順次加えた。該懸濁物は、その温度を60℃に増し、60℃を1時間保持した。その後、2.74kgの三酸化モリブデンを加えた。その温度を96℃に増し、96℃を2時間保持した。それから、476gの硝酸水溶液(65%)を加え、その後、透明で安定な赤褐色の溶液が得られた。該溶液の全体積を、水の添加によって6.5リットルに増し、次に、該溶液を室温に冷却した。

【0037】次に、10kgの γ -アルミナ〔非対称な四葉(quadrulobe)の押出物、短径(short diameter)1.2mm × 長径(long diameter)1.4mm; 孔容積(H_2O): 0.65ml/g)を上記の溶液で含浸した。含浸された物質を0.5時間加齢させ、次に120℃で、初めに回転式含浸器(rotating impregnator)中で1.5時間、次にシート上で24時間乾燥した。最後に、乾燥した物質を空气中、530℃で1.5時間焼した。

【0038】該触媒は、2.0重量%の P_2O_5 含有率、20.8重量%の MoO_3 含有率、及び5.1重量%の CoO 含有率を有した。その孔容積は0.41ml/g(水銀浸透法)、表面積は207m²/g、モード孔直径は8.0nm(水銀浸透法)であった。

【0039】以下の実施例2~5及び比較例1~6は、本発明に従う四つの触媒及び比較目的の六つの触媒の調製法について記載する。

【0040】実施例6は、実施例2~5及び比較例1~6の触媒の試験法を記載し、また、その結果を表に示す。

【0041】本発明の触媒の調製においては、98.7重量%の γ -アルミナ及び0.7重量%のシリカから作られた、290 m²/gの表面積、並びに4.2nmよりも大きい直径を有する孔での孔容積(H_2O)が0.58ml/gであり、かつモード孔直径(水銀浸透法)が6.7nmである孔構造を有する、非対称な四葉の押出物(短径1.2mm×長径1.4mm)の形の担体を用いた。

【0042】総ての実験操作(含浸溶液の調製、含浸、乾燥、及び焼)は、特に示さない限り、実施例1に記したようにして行った。

【0043】

【実施例2】500gの担体を137gの三酸化モリブデン、59.2gの炭酸コバルト、22.2gのリン酸(85%)及び34gの硝酸(65%)を含有する325mlの水溶液で含浸した。含浸溶液は、三酸化モリブデンと炭酸コバルトの添加順序を逆にした以外は実施例1記載のようして調製した。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を、以下の表に示す。

【0044】

【実施例3】350gの担体を、94gの三酸化モリブデン、40.6gの炭酸コバルト、3.8gのリン酸(85%)、29.4gの硝酸(65%)、及び16gのクエン酸を含有する230mlの水溶液で含浸した。含浸溶液は、硝酸の後にクエン酸

8

を添加した以外は実施例1記載のようして調製した。乾燥及び焼後の触媒の組成及び特性を、以下の表に示す。

【0045】

【実施例4】1500gの担体を、405.3gの三酸化モリブデン、175.2gの炭酸コバルト、33gのリン酸(85%)、及び142.8gの硝酸(65%)を含有する1000mlの水溶液で含浸した。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を以下の表に示す。

【0046】

【実施例5】1000gの担体を、352.9gの三酸化モリブデン、116.0gの炭酸コバルト、72.4gのリン酸(85%)及び35gの硝酸(65%)を含有する650mlの水溶液で含浸した。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を以下の表に示す。

【0047】

【比較例1】500gの担体を、120gの三酸化モリブデン、57.6gの炭酸コバルト、21.7gのリン酸(85%)及び25gの硝酸(65%)を含有する325mlの水溶液で含浸した。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を以下の表に示す。

【0048】

【比較例2】500gの担体を、134.2gの三酸化モリブデン、45.3gの炭酸コバルト、33.9gのリン酸(85%)及び26gの硝酸(65%)を含有する325mlの水溶液で含浸した。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を以下の表に示す。

【0049】

【比較例3】500gの担体をまず、104.7gの二モリブデン酸アンモニウムを含有する325mlの水溶液(二モリブデン酸アンモニウムを単に水に溶解することにより得られた溶液)で含浸した。乾燥及び焼後に得られた物質(563.4g)を、155.8gの三酸化モリブデン、66.9gの炭酸コバルト、25.2gのリン酸(85%)及び30gの硝酸(65%)を含有する325mlの水溶液で含浸した。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を以下の表に示す。

【0050】

【比較例4】500gの担体をまず、149.2gの三酸化モリブデン、64.5gの炭酸コバルト、24.1gのリン酸(85%)及び20gの硝酸(65%)を含有する325mlの水溶液で含浸した。乾燥及び焼後に得られた物質(563.4g)を焼いて、168.5gの硝酸コバルト・6 H_2O を含有する325mlの水溶液(硝酸コバルトを単に水に溶解するだけで得られた溶液)で含浸した。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を以下の表に示す。

【0051】

【比較例5】500gの担体を、142.9gの三酸化モリブデン、61.7gの炭酸コバルト、58gのリン酸(85%)及び27gの硝酸(65%)を含有する325mlの水溶液で含浸し

た。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を以下の表に示す。

【0052】

【比較例6】500gの担体をまず、157.8gの二モリブデン酸アンモニウム及び2.2gのリン酸(85%)を含有する325mlの水溶液で含浸した。乾燥及び焼後に得られた物質(618g)を、126.6gの硝酸コバルト・6H₂Oを含有する325mlの水溶液で含浸した。乾燥及び焼後に得られた触媒の組成及び特性を以下の表に示す。この例で用いた二つの含浸溶液は、問題の成分を単に水に溶解することによって調製した。

【0053】

【実施例6】これらの触媒を、その脱硫能力に関して、互いに比較した。この方法に使用する技術及び装置は、アプライド・キャタリシス(Applied Catalysis),第43巻(1988年),239頁以降;インダストリー・アンド・エンジニアリング・ケミストリー・プロセス・デザイン・アンド・ディベロップメント(Ind.Eng.Chem.ProcessDes.Dev.),第20巻(1981年),40頁以降;及び第6回国際触媒会議会議録第2巻(Proc.6th Int. Congr. Catal. 2)【ロンドン,1976年,編集:G.C.ボンド(Bond)他】の論文B34号に詳細に記載されている。その操作は次の通り。 *

*【0054】以下の明細を有する Kuwait Straight Run Gas Oilを使用した:

50℃での密度: 0.8145g/ml

イオウ含有率: 1.175重量%(S)

窒素含有率: 92ppm (N)

ASTM D86蒸留データ:

IBP: 177℃

50体積%: 288℃

FBP: 365℃

10 触媒を反応器中に入れ、初めに硫化した。このために、軽油[2.5重量%のジメチルジスルフィド(スパイク剤)が混入されている]を、100℃の温度、30バールの圧力(H₂流はなし)、及び4.0時間⁻¹のLHSV(予備湿潤)にて3時間触媒床に通じ、その後、8時間かけて温度を徐々に320℃へと増した。この温度上昇の間、LHSVは1.0時間⁻¹であり、圧力は30バールに留め、H₂流を開始した。H₂/オイル比は120NL/リットルであった。320℃での状態を10時間保ち、その後、硫化工程を終了した。次に、スパイクした軽油を軽油自体に置き換え、以下の試験条件を順次実施した。

【0055】

【表1】

試験条件	LHSV (-1)	水素/オイル (N/1)	圧力 (バール)	温度 (℃)
1	3.60	120	30	335
2	2.00	120	30	335

生成物流から溶解していたH₂S及びNH₃を除去した(N₂を通じた)後、生成物のイオウ含有率を、ASTM D2622に従い、X線蛍光(XRF)により測定した。得られたデータは、対照として用いられた同じ体積の市販のHDS(水素化脱硫)触媒[アクゾ・ケミカルズ社(Akzo Chemicals)からのKF-742(商標);化学的組成: 15.0重量%のMoO₃、4.0重量%のCoO、ア※

※ルミナ担体;表面積: 270 m²/g;孔容積(Hg): 0.52ml/g;MPD: 8.0 nm)を用いて得られた結果と共に、比体積活性度(relative volume activity: RVA)の計算に使用した。

【0056】まず、反応速度定数kを計算した:

【0057】

【数1】

$$k = \frac{LHSV}{n-1} \times \left[\left(\frac{1}{S_{\text{生成物}}} \right)^{n-1} - \left(\frac{1}{S_{\text{原料}}} \right)^{n-1} \right]$$

反応次数nは、二つの試験条件下でkが同じ値を有するまでの繰り返しによって決定した。種々の触媒についてnの相違を補正するために、92%のHDS転化率のた★

★めのLHSVを計算した:

【0058】

【数2】

n-1

$$LHSV_{92} = k \times \frac{1}{\left(\frac{1}{0.08 S_{\text{原料}}} \right)^{n-1} - \left(\frac{1}{S_{\text{原料}}} \right)^{n-1}}$$

【0059】

【数3】

$$RVA = \frac{LHSV_{92}}{LHSV_{92}(\text{対照})} \times 100$$

これらの結果を以下の表に示す。これらにより、本発明に従う触媒は、比較の触媒よりも実質的に活性であることが示される。

【0060】

50 【表2】

実施例	触媒の特性							RVA
	組成 ¹⁾			表面積 (m^2/g)	孔容積 (ml/g)	MPD (nm)	%PV ²⁾ >20 μm_d	
	MoO ₃	CoO	P ₂ O ₅					
1	144 (20.8)	68 (5.1)	14 (2.0)	207	0.41	8.0	2.9	126
2	142 (20.5)	68 (5.1)	13 (1.9)	193	0.40	8.2	2.6	123
3	147 (21.2)	67 (5.0)	3.3 (0.47)	235	0.42	7.6	4.3	128
4	143 (20.6)	67 (5.0)	7 (1.0)	210	0.41	8.2	3.3	130
5	171 (24.6)	67 (5.0)	21 (3.0)	169	0.37	8.2	1.9	118
比1	124 (17.8)	65 (4.9)	13 (1.8)	206	0.43	8.0	3.0	99
比2	144 (20.7)	53 (4.0)	21 (3.0)	201	0.41	8.0	**	99
比3	212 (30.6)	68 (5.1)	15 (2.1)	143	0.31	7.6	3.3	97
比4	127 (18.3)	148 (11.1)	15 (2.1)	165	0.37	7.6	4.2	83
比5	144 (20.7)	68 (5.1)	33 (4.7)	193	0.39	7.4	**	103
比6	137 (19.7)	68 (5.1)	1.4 (0.2)	217	0.42	7.8	4.0	89

1) 触媒100g当たりの量。上段はmmol、下段は重量%での数値である

2) 孔容積の内、直径が20 μm より大きいものの百分率

** 不明

【0061】

【実施例7】本実施例は、本発明に従う触媒の、高程度の(deep)水素化脱硫における有効性を示すものである。

【0062】実施例2の触媒を、実施例6で触れた市販のKF-742(商標)HDS触媒と比較した。試験法は、原料及び試験条件以外は、前記の実施例6の記載と同じ*

*であった。原料は、50℃での0.8081の密度及び0.165重量のイオウ含有率を有する、部分的に脱硫されたKuwait Straight Run Gas Oilであった。試験条件は以下の通り：

【0063】

【表3】

試験条件	LHSV ($-\text{h}$)	水素/オイル (N / I)	圧力 (bar)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1	1.5	120	30	375
2	3.6	120	30	375

生成物流から溶解したH₂S及びNH₃を除去した後、生成物のイオウ含有率を、ASTM D2622に従い、XRFによって測定した。

【0064】得られたデータは、実施例6と同じ方法で(但しこの場合、二つの触媒の η の相違を補正するため

に、98%のHDSとした一定転化率にて、LHSVを計算した)、比体積活性度(RVA)の計算に使用した。RVA[これは[LHSV₉₈/LHSV₉₈(対照)]×100に等しい]は161であると言ったことが見出された。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵ C 1 0 G 45/08	識別記号 A 2115-4H	庁内整理番号 F 1	技術表示箇所
(72) 発明者 アントニウス ヨハネス フアン ヘン スタム オランダ国, 7421 ジー イー デベン テル, クロ ンメ アツケ ル 19	(72) 発明者 メンノ デ ウインド オランダ国, 1054 エービー アムステル ダム, ナツサウ カデ 368		